

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-067229

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl.

G02F 1/35
C09K 9/02

(21)Application number : 04-216837

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.08.1992

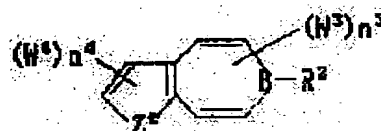
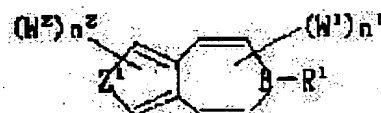
(72)Inventor : OKAZAKI MASAKI
SUGIHARA YOSHIKAZU
MURATA ICHIRO

(54) NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the nonlinear optical material having excellent blue light transmittance and the high nonlinear susceptibility in a molecular state by incorporating a compd. having an electron-donating part and electron-accepting part consisting of a group contg. a boron atom into the above-mentioned material.

CONSTITUTION: This nonlinear optical material contains the compd. in which the electron-donating part and the electron-accepting part are bonded via at least one piece of multiple bonds. The electron-accepting part consists of a group contg. a boron atom. The boron atom is not bonded to the terminal vinyl group of a closed chain styryl group and the phosphor atom is not directly coupled to a vinyl group. The compd. is expressed by formulas I and II. In the formulas, R1 and R2 denote each an alkyl group, aryl group and hydrogen atom. Z1 and Z2 denote each a chalcogen atom and N-R3. R3 is synonymous with R1 and R2. W1 to W4 denote each a substituent; n1 and n3 denote each an integer from 0 to 4 and n2 and n4 each from 0 to 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-67229

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4	8106-2K		
C 0 9 K 9/02		Z 7188-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-216837

(22)出願日 平成4年(1992)8月14日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 岡崎 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 杉原 美一

兵庫県川西市萩原台2丁目40番地

(72)発明者 村田 一郎

大阪府池田市旭丘3丁目5番地19号

(54)【発明の名称】 非線形光学材料

(57)【要約】

【目的】青色光透過性に優れた非線形光学材料を提供することにある。

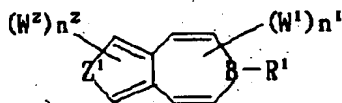
【構成】電子供与部と電子受容部とが少なくとも1個の多重結合を介して結合されていることを特徴とする化合物において、該電子受容部がホウ素原子を含む基より成る化合物を含んで成る非線形光学材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与部と電子受容部とが少なくとも1個の多重結合を介して結合されていることを特徴とする化合物において、該電子受容部がホウ素原子を含む基より成る化合物を含んで成る非線形光学材料。但し、該ホウ素原子が開鎖スチリル基の末端ビニル炭素に直接結合していることはなく、またリン原子がビニル基に直接結合していることもない。

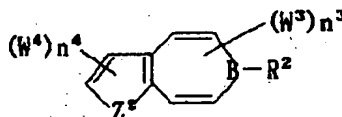
【請求項2】 請求項1において該化合物が下記的一般式(1)および(2)で表わされる化合物である非線形光学材料。一般式(1)

【化1】



一般式(2)

【化2】



式中、R¹ および R² はアルキル基、アリール基およびホウ素原子を表わす。Z¹ および Z² はカルコゲン原子および N-R³ を表わす。R³ は R¹ および R² と同義である。W¹、W²、W³ および W⁴ は置換基を表わし、n¹ および n³ は0ないし4、n² および n⁴ は0ないし2の整数を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非線形光学材料として有用な化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、非線形光学材料—レーザー光のような強い光電界を与えたときに現われる、分極と電界との間の非線形性—を有した材料が注目を集めている。かかる材料は、一般に非線形光学材料として知られており、例えば次のものなどに詳しく記載されている。“ノンリニア・オプティカル・プロパティーズ・オブ・オーガニック・アンド・ポリメリック・マテリアル” エー・シー・エス・シンポジウム・シリーズ233 デビット・ジェイ・ウィリアムス編 (アメリカ化学協会1983年刊) 「"Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Material" ACS SYMPOSIUM SERIES 233 David J. Williams編 (American Chemical Society, 1983年刊)」、 「有機非線形光学材料」 加藤正雄、中西八郎監修 (シー・エム・シー社、1985年刊)、“ノンリニア・オプティカル・プロパティーズ・オブ・オーガニック・モレキュールズ・アンド・クリスタルズ” 第1巻および第2巻、ディー・エス・シュムラおよ

びジェイ・ジス編 (アカデミック・プレス社1987年刊) 「"Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" vol 1 および2 D.S.Chemla and J.Zyss編 (Academic Press社刊)。

【0003】 非線形光学材料の用途の1つに、2次の非線形効果に基づいた第2高調波発生 (SHG) および和周波、差周波を用いた波長変換デバイスがある。これまで実用上用いられているものは、ニオブ酸リチウムに代表される無機質のペロブスカイト類である。しかし最近になり、電子供与基および電子吸引基を有するπ電子共役系有機化合物は前述の無機質を大きく上回る、非線形光学材料としての諸性能を有していることが知られるようになった。より高性能の非線形光学材料の形成には、分子状態での非線形感受率の高い化合物を、反転対称性を生じない様に配列させる必要がある。このうちの1つである高い非線形感受率の発現にはπ電子共役鎖の長い化合物が有用であることが知られており、前述の文献にも種々記載されているが、それらの化合物においては自明の如く吸収極大波長が長波長化し、例えば青色光の透過率の低下を招き、第二高調波としての青色光の発生に障害となる。このことは、p-ニトロアニリン誘導体においても生じており、第二高調波発生の効率にその波長の透過率の影響が大きいことは、アライン・アゼマ他著、プロシーディングス・オブ・エスビーアイイー、400巻、ニュー・オプティカル・マテリアルズ (Alain Azema 他著、Proceedings of SPIE、400巻、Now Optical Materials)、(1983)186頁第4図より明らかである。

【0004】 従って青色光に対する透過率の高い非線形光学材料の出現が望まれている。従来、ニトロアニリンのベンゼン核の炭素原子を窒素原子などで置き換えることが検討されて来たが必ずしも満足のいく結果は得られていない。また、本出願人はより優れた方法について、特開昭62-210430号および特開昭62-210432号公報にて開示した。更に、特開昭62-59934号、特開昭63-23136号、特開昭63-26638号、特公昭63-31768号、特開昭63-163827号、特開昭63-146025号、特開昭63-85526号、特開昭63-239427号、特開平1-100521号、特開昭64-56425号、特開平1-102529号、特開平1-102530号、特開平1-237625号、特開平1-207724号公報などに多くの材料が開示されている。しかしながら更なる青色光透過率の向上が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、青色光透過率に優れた分子状態での非線形感受率の高い化合物を提供することにある。

【0006】

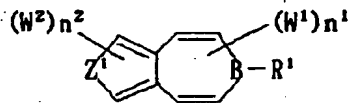
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究

を重ねた結果、電子供与部と電子受容部とが少なくとも1個の多重結合を介して結合されていることを特徴とする化合物において、該電子受容部がホウ素原子を含む基より成る化合物（但し、該ホウ素原子が開鎖スチリル基の末端ビニル炭素に結合していることがなく、またリン原子がビニル基に直接結合していることもない、とりわけ下記の一般式（1）および（2）で表わされる化合物によって、本発明の目的が達成可能なことを見出した。

一般式（1）

【0007】

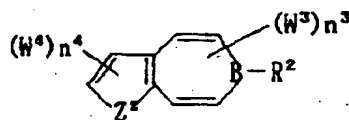
【化3】



【0008】一般式（2）

【0009】

【化4】



【0010】式中、R¹ および R² はアルキル基、アリール基および水素原子を表わす。Z¹ および Z² はカルコゲン原子および N-R³ を表わす。R³ は R¹ および R² と同義である。W¹、W²、W³ および W⁴ は置換基を表わし、n¹ および n³ は0ないし4、n² および n⁴ は0ないし2の整数を表わす。

【0011】以下に一般式（1）および一般式（2）について更に詳しく説明する。前記アルキル基、R₁、R₂、R₃ としては例えば炭素数1ないし24、好ましくは1ないし10、更に好ましくは1ないし5の直鎖または分岐のもの（例えば、メチル、エチル、プロピル、1-プロピル、ブチル、オクチル、t-オクチル）が挙げ

られる。これらは置換されていてもよく、置換基としては例えばヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ベンジロキシ、2-フェニルエトキシ、2-メトキシエトキシ）、アミノ基（例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ヒロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ベンジルオキシカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、i-プロピルカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシロキシカルボニル）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、ベンジルカルバモイル）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ベンジルスルファモイル）、スルホ基、アリール基（例えば、フェニル、トリル、1-ナフチル）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素）が挙げられる。

【0012】前記アリール基としては、例えば炭素数6ないし30、好ましくは6ないし16、更に好ましくは6ないし11のもの（例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチルおよびそれらの置換体）が挙げられ、置換基としては前記アルキル基について記載したものに加え、アルキル基（前述の置換および無置換のアルキル基）が挙げられる。

【0013】前記カルコゲンとしては、酸素、硫黄、セレン、テルルが挙げられる。W¹、W²、W³ および W⁴ で表わされる置換基としては、前述のアルキル基およびアリール基の項で述べたものが挙げられる。

【0014】以下に化合物の具体例を示す。

【0015】

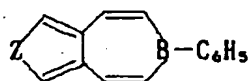
【化5】

5

6

化合物例

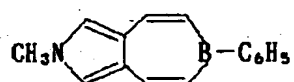
1



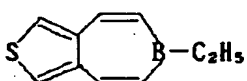
2



3



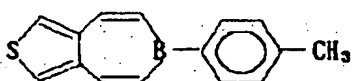
4



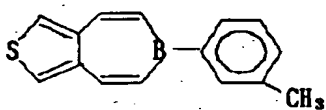
5



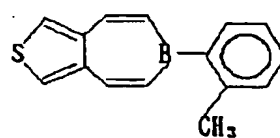
6



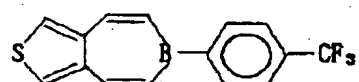
7



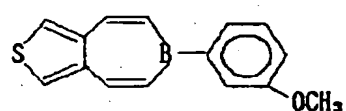
8



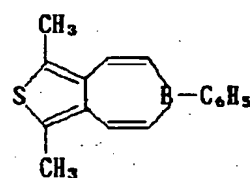
9



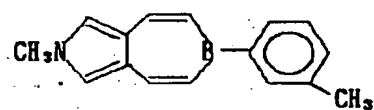
10



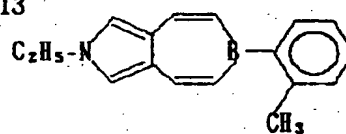
11



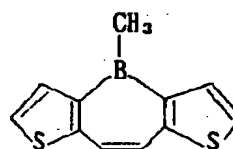
12



13

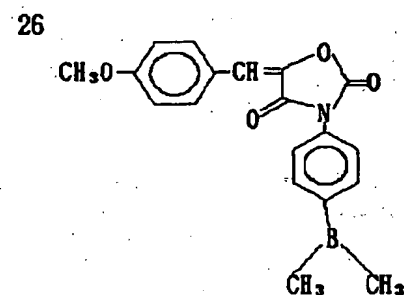
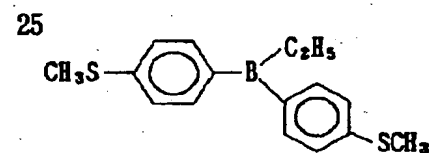
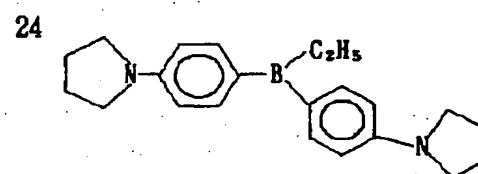
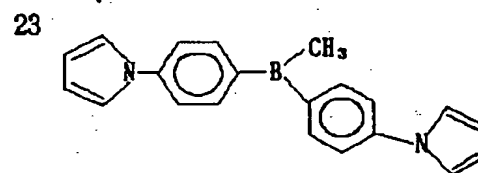
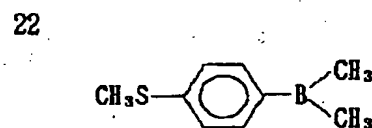
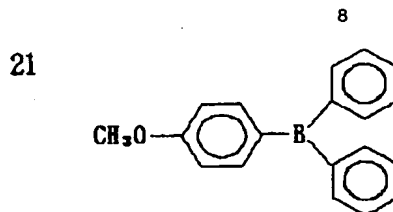
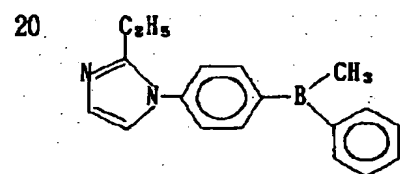
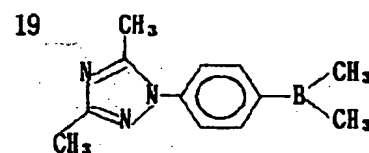
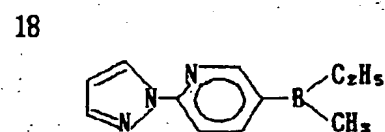
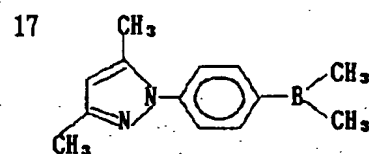
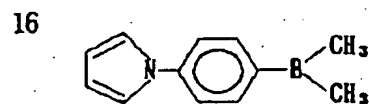
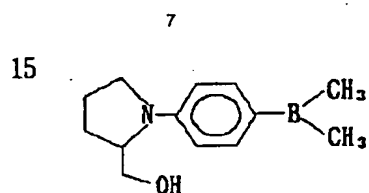


14



【0016】

【化6】



【0017】これらの化合物の合成は基本的には、W. シュタインコップ、H. ヤコブ、H. ペンツ著、ユスツス リービヒス アナレン デア ヘミー 1934 年刊512巻 136-164頁 (W. Steinkopf、H. Jacob、H. Penz、Justus Liebig's Ann. Chem. 1934、512、136-164) の記載に基づいて行なうことができる。以下に具体例を示す。

【0018】合成例1：化合物1の合成

3, 4-ジプロモチオフェン1当量に対し、トリメチル

シリルアセチレン2.4当量、塩化ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(II)錯体(0.04当量)、ヨウ化第一銅0.04当量を加えピリジン中で15時間加熱還流した。85%の収率で3, 4-ビス-[(2-トリメチルシリル)エチニル]チオフェンを得た。次いで、3, 4-ビス-[(2-トリメチル)シリルエチニル]チオフェン1当量に対し、炭酸カリウム0.4当量を加え、メタノール中で室温にて3.5時間攪拌した。7.1%の収率で3, 4-ジエチニルチオフェ

ンを得た。次いで3, 4-ジエチルチオフェン1当量に対し、水素化ジブチルスズ1. 1当量、水酸化カリウム(0. 5当量)、18-クラウン-6(0. 005当量)を加え、脱気したベンゼン中、室温にて2時間攪拌した。85%の収率で1, 1-ジノルマルブチルチエノ〔3, 4-d〕スタネピンを得た。次いで、1, 1-ジノルマルブチルチエノ〔3, 4-d〕スタネピン1当量に対し、ジクロロフェニルボラン(3当量)を加え、脱気したヘキサン中、氷冷下10分間攪拌を行なった。40%の収率で目的の化合物1を得た。融点165℃(淡黄色、鱗片状晶、ベンゼンより再結晶)、 λ_{\max} (シクロヘキサン)=348nm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中、 δ ppm)

7. 35(d, 2H)、7. 44-7. 50(m, 3H)、7. 75(s, 2H)、8. 09(d, 2H)、8. 06-8. 12(m, 2H)

【0019】合成例2: 化合物2の合成

2, 3-ジプロモチオフェン10g(0. 041mol)を300mlのピペリジンに溶解し、更にヨウ化第一銅300mgおよび塩化ビス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(II)錯体1. 2gを加えた。これにトリメチルシリルアセチレン12. 9ml(0. 091mol)を加え、窒素気流下で4時間加熱還流した。放冷後、300mlのn-ヘキサンを加え生じた沈澱を濾別した。濾液を水洗した後、硫酸マグネシウムにて乾燥し、更にシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、28%の収率で2, 3-ビス〔(2-トリメチルシリル)エチニル〕チオフェンを得た。次いで、2, 3-ビス〔(2-トリメチルシリル)エチニル〕チオフェン3. 2g(0. 011mol)を130mlのメタノールに溶解し、更に炭酸カリウム620mgを加え、窒素気流下室温で2. 5時間攪拌した。反応混合物にエーテルと水を加え、分離した有機層を水洗し硫酸ナトリウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、79%の収率で2, 3-ジエチルチオフェンを得た。2, 3-ジエチルチオフェン0. 85g

(6. 4mmol)を25mlのベンゼンに溶解し、水素化ジブチルスズ1. 5ml、水酸化カリウム260mgおよび18-クラウン-6 30mgを順次加え、窒素気流下、室温で2時間攪拌した。反応混合物にベンゼンと水を加え、分離した有機層を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、51%の収率で1, 1-ジノルマルブチルチエノ〔2, 3-d〕スタネピンを得た。

【0020】次いで1, 1-ジノルマルブチル〔2, 3-d〕スタネピン707. 4mg(1. 9mmol)を13mlのn-ヘキサンに溶解し氷浴で冷却した。10分後、この溶液にジクロロフェニルボラン650mg(4. 1mmol)を攪拌下、一気に加えた。10分後氷浴をはずし室温まで昇温した後、生じた固体をシリカゲルカ

ラムにより精製し、43%の収率で目的の化合物2を得た。融点165. 0-166. 0℃(淡黄色、鱗片晶、ベンゼンより再結晶)、 λ_{\max} (シクロヘキサン)=331nm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中、 δ ppm)

7. 4-7. 5(m, 4H)、7. 56(d, 1H)
7. 81(dd, 1H)、7. 88(dd-1H)、
8. 05-8. 15(m, 1H)、8. 43(d, 1H)
8. 44(d, 1H)

【0021】本発明の化合物は、例えば粉末の形、宿主格子(ポリマー、包接化合物、固溶体、液晶)中の分子の包有物の形、支持体上に沈積した薄層の形(ラングミアー・プロジェクト膜など)、単結晶の形、溶液の形等、種々の形で非線形光学材料として用いることができる。また本発明の化合物をペンダントの形でポリマー、ポリジアセチレンなどに結合させて用いることもできる。これらの方法について詳しくは前述のD.J.Williams編の著作などに記載されている。

【0022】本発明の化合物を波長変換素子として用いる場合、例えば下記の方法により可能である。

1. ファイバーのコア部分に上記化合物を単結晶化し、クラッド材料としてガラスを用いた波長変換素子を作成し、YAGレーザー光を入力しその第二高調波の発生が可能である。さらに、他の方法として同様に、導波路型の波長変換素子を作成し、第二高調波の発生が可能である。この時の位相整合方法には、チエレンコフ放射方式を用いる。ただし、これらに限定されるだけでなく、導波-導波の位相整合も可能である。

【0023】2. 次に上記化合物を単結晶化し、そこからバルクの単結晶を切り出し、YAGレーザー光を入力しその第二高調波の発生が可能である。この時の位相整合方法には角度位相整合を用いる。これらの、バルク単結晶はレーザーのキャビティ外で用いられるだけでなく、LD励起固体レーザー等の固体レーザーのキャビティ内で用いる事で、波長変換効率を高めることが出来る。さらには、外部共振器型のLDの共振器内に配置することでも、波長変換効率を高めることが出来る。

【0024】以上の単結晶化には、ブリッジマン法、溶媒蒸発法等が用いられる。波長変換波は第二高調波に限定されるだけでなく、第三高調波、和差周波発生にも用いられる。また波長変換の際の基本波として用いるレーザー光源としては例えば表1のものが挙げられる。なお、基本波の波長に関しては前述した材料の吸収による影響を除いては何ら制限されない。このことは、レーザー・アンド・オプトロニクス(Laser & Optonics)59頁(1987年11月刊)より明らかである。

【0025】

【表1】

表1 各種レーザーの発振波長と諸特性

レーザーの名称	発振波長 (μm)	備考 (動作条件 (パルス, CW) 最大光出力)
半導体レーザー		
GaInAsP/In	0.8 1.0 1.2 1.4 1.6	CW Pmax=200mW (単一モード)
GaAs/GaAs		CW Pmax=150mW (単一モード)
InGaAs/GaAs		CW Pmax= 3mW (マルチモード)
固体レーザー		CW Pmax=150mW (単一モード)
		CW Pmax= 3mW (マルチモード)
	0.946 1.064 1.32	CW Pmax= 5mW (単一モード) Qスイッチパルス Pmax=<10MW
その他		CW Pmax= 5mW (単一モード)

【0026】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明する。

実施例1

二次の非線形光学効果の分子レベルでの起源である分子超分極率 (β) を求めた。パラス N. プララド、デビット J. ウィリアムス著 イントロダクション ツー ノンリニア オプティカル エフェクト イン モレキュールズアンド ポリマーズ (Paras N. Prasad

and David J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers)、ジョン ウィリー アンド サンズ、インコーポレーション (John Wiley & Sons, Inc.)、1991年刊の3章および6章に記されているように β を求める方法には、分子軌道計算を用いる方法、溶バトクロミズムを用いる方法、電場誘起 SHG 法などがあるが、ここでは上述の文献を参考にし溶バトクロミズム法を用いて双極子モーメントに関する値を求め、振動子強度および遷移エ

エネルギーについては吸収スペクトルより求めた。次いで
これらの値を2単位モデルの式(式1)にあてはめて β
を求めた。

(式1)

【0027】

【数1】

2単位モデルの式

$$\beta_{ct} = \frac{3 e^2 \hbar^2 W f \Delta \mu}{2 m [W^2 - (2 \hbar \omega)^2] [W^2 - (\hbar \omega)^2]}$$

ここで、 $\hbar \omega$: レーザー基本波の光子エネルギー

e : 電子の電荷 m : 電子の質量

W : 分子のCT遷移の遷移エネルギー

f : 分子のCT遷移の振動子強度

 $\Delta \mu$: 分子のCT遷移による双極子モーメントの変化

【0028】

【表2】

表2

化 合 物	$\beta / 10^{-30} \text{ esu}$	備 考
1	8.83	本発明
4-ニトロアニリン	7.58	比較例

【0029】表2より本発明の化合物は、優れた有機非
線形光学材料の骨格として既によく知られている4-ニ
トロアニリンを上回る分子超分極率(β)の値を有する
ことが明らかである。従って本発明の化合物は有機非線
形光学材料としての優れた特性を有している。

【0030】実施例2

表3

化合物	$\lambda_{\max} / \text{nm}$	λ_0 / nm	$\Delta \lambda / \text{nm}$	溶 媒	備 考
1	348	380	32	シクロヘキサン	本発明
2	331	360	29	シクロヘキサン	本発明
MNA	372	467	95	エタノール	本発明
R	325	380	55	エタノール	本発明

青色光透過性を評価するため、紫外可視吸収スペクトル
を測定した。表3に最長波長部の吸収極大波長(λ_{\max})と吸光度が実質的に零になる最短の波長(λ_0)お
よびそれらの差($\Delta \lambda$)を示した。

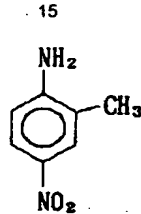
【0031】

【表3】

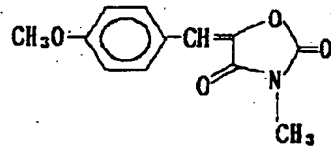
【0032】

【化7】

MNA :



R :



【0033】表3より本発明の化合物は青色光透過性に優れていること、また $\Delta\lambda$ が小さいことから、同等の青色光透過性の化合物に較べ大きな分子超分極率(β)を有することが、2準位モデルより予想される。従って、本発明の化合物は有機非線形光学材料としての優れた特性を有している。

【0034】実施例3
二次の非線形光学効果に基づく現象である第二高調波発

表4

化 合 物	SHG強度 (相対値)	備 考
1	2. 1	本発明
2	1. 0	本発明
3	1. 5	本発明
4-ニトロアニリン	1. 0	比較例

【0037】表4より明らかに本発明の化合物は非線形光学材料として有用である。

【0038】

【発明の効果】以上の実施例より、本発明の化合物は従来より一般に有機非線形光学材料として知られている化合物に較べ、青色光透過性が高く、且つ十分なSHG活性を有していることがわかる。従って本発明の化合物は波長変換素子用材料、中でも青色光を発生するための材料として有用であると考えられる。

【0039】しかしながら本発明の非線形光学材料の用途は波長変換素子に限られるものではなく、非線形光学効果を利用するものであればいかなる素子にも使用可能である。本発明の非線形光学材料が用いられうる素子の具体例として、波長変換素子以外に、光双安定素子(光

生(SHG)実験を行なった。化合物1、2、3、および4-ニトロアニリンにつき下記の電場配向ポリマーフィルムを作成し、図1の装置を用いSHGを測定した。

・電場配向ポリマーフィルムの作成方法

各化合物1重量部に対し、ポリメチルメタクリレート(PMMA 住友化学製アミベックB)19重量部、アセトン 250重量部を秤量し、室温で攪拌しながら溶液とした。この溶液2.5mlをITOコートしたガラス基板上に滴下し、4000rpmでスピンコートした。膜厚はいずれの場合にも約5 μ mであった。これを60℃で1時間加熱した後、コロナポーリング法により電場配向を行なった。

【0035】コロナポーリング条件は下記の通りであった。

コロナワイヤーへの印加電圧:-10kV

温度:105℃で1.5時間保持した後、40℃まで45分間で放冷

電場配向後、直ちにSHGを測定した。結果を表4に示した。

【0036】

【表4】

記憶素子、光パルス波形制御素子、光リミター、微分増幅素子、光トランジスター、A/D変換素子、光倫理素子、光マルチバイブレーター、光フリップフロップ回路等)、光変調素子および位相共役光学素子等が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】粉末法によるSHG強度の測定装置を示す。

【符号の説明】

- 1 試料
- 2 基本波カットフィルター
- 3 分光器
- 4 光電子増倍管
- 5 アンプ
- 6 (11) 波長1.064 μ m

7 (12) 波長 $0.532\ \mu\text{m}$

【図1】

